

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021年4月1日 (01.04.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/057457 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/113822
- (22) 国际申请日: 2020年9月7日 (07.09.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910922651.9 2019年9月27日 (27.09.2019) CN
- (71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
- (72) 发明人: 黄丽婷 (HUANG, Liting); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。郭永胜 (GUO, Yongsheng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。梁成都 (LIANG, Chengdu); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 兰

加佃 (LAN, Jiadian); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。林文光 (LIN, Wenguang); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京东方亿思知识产权代理有限公司 (BEIJING EAST IP LTD.); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SODIUM ION BATTERY, SODIUM ION BATTERY MADE FROM ACTIVE MATERIAL, BATTERY MODULE, BATTERY PACK AND APPARATUS

(54) 发明名称: 钠离子电池用正极活性材料、由该活性材料制成的钠离子电池、电池模块、电池包及装置

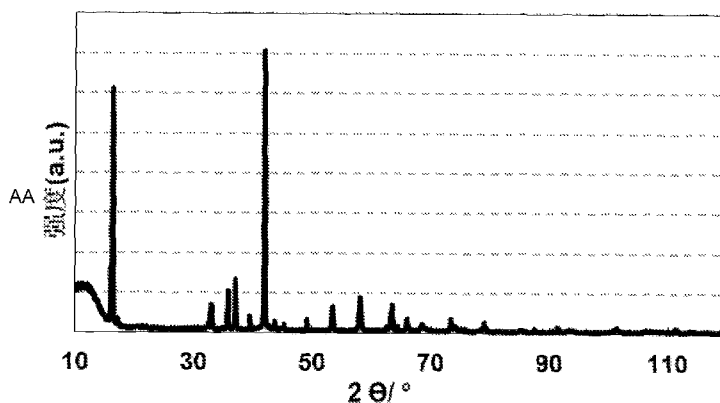


图 1

AA Intensity (a.u.)

(57) Abstract: The present application relates to a positive electrode active material for a sodium ion battery, a sodium ion battery made from the active material, a battery module, a battery pack and an apparatus. Specifically, the positive electrode active material for a sodium ion battery mainly contains O3 phase-layered metal oxide, and the O3 phase-layered metal oxide has the following molecular formula: in formula I: $\text{Na}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Fe}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2 \pm \delta}$ (formula D), M has different metal cations from those of Ni, Fe and Mn; $0.67 < a < 1.1$; $0 < b < 0.25$, optionally $0.05 < b < 0.15$; $0 < c < 0.3$, optionally $0.05 < c < 0.25$; $0 < b + c < 0.55$; $0.45 < d + e < 1$; $b + c + d + e = 1$; and $0 \leq \delta \leq 0.1$. The metal cations are at least one selected from among Li^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , and Ti^{4+} .



WO 2021/057457 A1

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本申请涉及钠离子电池用正极活性材料、由该活性材料制成的钠离子电池、电池模块、电池包及装置。具体地, 钠离子电池用正极活性材料, 其主要包含O3相层状金属氧化物, O3相层状金属氧化物具有如下分子式: $\text{Na}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Fe}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2\pm\delta}$ (式I) 式I中, M为不同于Ni、Fe和Mn的金属阳离子; $0.67 < a < 1.1$; $0 < b < 0.25$, 可选 $0.05 < b < 0.15$; $0 < c < 0.3$, 可选 $0.05 < c < 0.25$; $0 < b+c < 0.55$; $0.45 < d+e < 1$; 且 $b+c+d+e = 1$; $0 \leq \delta \leq 0.1$, 其中, 金属阳离子选自 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 中的至少一种。

钠离子电池用正极活性材料、由该活性材料制成的钠离子电池、电池
模块、电池包及装置

5

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求享有于 2019 年 09 月 27 日提交的名称为“钠离子电池用
正极活性材料、由该活性材料制成的钠离子电池、电池模块、电池包及装
置”的中国专利申请 201910922651.9 的优先权，该申请的全部内容通过引
10 用并入本文中。

技术领域

[0002] 本申请属于电化学领域，涉及一种钠离子电池用正极活性材料，具
体涉及耐高电压的钠离子电池用正极活性材料。本申请还涉及由上述正极
15 活性材料制成的钠离子电池、电池模块、电池包及装置。

背景技术

[0003] 自从二十世纪七十年代以来，科研工作者们就已经开始关注钠离子
可充电电池技术，然而由于锂离子电池的成功商业化，钠离子电池的研发
20 在很长一段时期内都处于停顿的状态。自从 2010 年以来，锂离子电池技
术面临来自高能量密度需求、成本、性能和安全各方面的挑战，钠离子可
充电电池技术再次成为电池领域研究的焦点。目前，对于钠离子电池技
术，从正负极材料、电解液、隔离膜的开发，到新型化学/电化学体系的设计
等都得到了爆发式的发展。

[0004] 与锂离子电池相似，制约钠离子电池性能的关键因素是其正极材料。在被广泛研究的各种正极材料诸如氧化物、氟化物、硫化物、磷酸盐、焦磷酸盐、金属有机框架/金属六氰化物以及有机化合物中，具有层状结构的过渡金属氧化物正极材料由于具有较高的理论容量、较高的密度、

5 较低的成本以及材料制备的简易性而得到了广泛的关注，成为一种极具潜力的钠离子电池正极材料。

发明内容

[0005] 本申请的第一方面提供了一种钠离子电池用正极活性材料，其主要

10 包含 O3 相层状金属氧化物，所述 O3 相层状金属氧化物具有如下分子式：



式 I 中，

M 为不同于 Ni、Fe、Mn 的金属阳离子； $0.67 < a < 1.1$ ； $0 < b < 0.25$ ，
 可选 $0.05 < b < 0.15$ ； $0 < c < 0.3$ ，可选 $0.05 < c < 0.25$ ； $0 < b+c < 0.55$ ； $0.45 <$
 15 $d+e < 1$ ；且 $b+c+d+e=1$ ； $0 \leq \delta \leq 0.1$ ，

其中，所述金属阳离子选自 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 中的至少一种。

[0006] 在根据本申请的钠离子电池用正极活性材料中，掺杂有特定金属阳离子的 O3 相层状金属氧化物具有较高的结构稳定性，当在高电压下应用

20 时不仅可以保持较好的循环性能，还能够稳定地发挥电性能。发明人惊讶地发现，当在 O3 相层状金属氧化物中掺杂 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 中的至少一种时可以得到具有较高的 I_{003}/I_{104} 的比值 O3 相层状金属氧化物，该材料的结构有序性更好，金属-氧 (MO) 键的结合更牢固。另外/或者，上述 O3 层状金属氧化物具有较好的结晶结构，其是空间群为 $R\bar{3}m$ 的六方

25 晶系，其晶胞参数 c 与晶胞参数 a 的比值较大，该材料的结晶性能优异，

具有最佳的层状结构。具有这样结构的金属氧化物，当在较高电压下使用时，可以实现较好的循环性能，同时又能稳定地发挥其电性能。

[0007] 在根据上述第一方面所述的钠离子电池用正极活性材料中，所述 O3 相层状金属氧化物在 X 射线衍射谱中的 $I(003)/I(104) \geq 0.62$ ，可选介于 5 0.67 和 1.5 之间，其中 $I(003)$ 表示 O3 相层状金属氧化物的 (003) 晶面峰强度， $I(104)$ 表示 O3 相层状金属氧化物的 (104) 晶面峰强度， $I(003)/I(104)$ 反映了所述 O3 相层状金属氧化物中钠金属阳离子的混排度。由此，O3 相层状金属氧化物的过渡金属和氧 (TM-O) 的相互作用力得到了增强。

[0008] 在根据上述第一方面所述的任意钠离子电池用正极活性材料中，所 10 述 O3 相层状金属氧化物是空间群为 $R\bar{3}m$ 的六方晶系，其中晶胞参数 c 与晶胞参数 a 的比值 ≥ 5 ，可选 ≥ 5.5 。由此，O3 相层状金属氧化物的结晶性能得到了增强。

[0009] 在根据上述第一方面所述的任意钠离子电池用正极活性材料中，所 15 述 O3 相层状金属氧化物在 X 射线衍射谱中的 $I(003)/I(104) \geq 0.62$ ，可选介于 0.67 和 1.5 之间，并且所述 O3 相层状金属氧化物是空间群为 $R\bar{3}m$ 的六方晶系，其中晶胞参数 c 与晶胞参数 a 的比值 ≥ 5 ，可选 ≥ 5.5 。由此，这样的 O3 相层状金属氧化物具有特别优异的结构稳定性，因而当在高电压下应用时显示特别优异的电性能和动力学性能。

[0010] 在根据上述第一方面所述的任意钠离子电池用正极活性材料中，所 20 述 O3 相层状金属氧化物的一次颗粒为片状结构。由此，得到的正极活性材料具有理想的结构稳定性和电性能。

[0011] 在根据上述第一方面所述的任意钠离子电池用正极活性材料中，所 25 述一次颗粒的晶粒粒径介于 0.05 微米和 15 微米之间，可选介于 0.1 微米和 5 微米之间。由此，得到的正极活性材料具有理想的结构稳定性和电性能。

[0012] 在根据上述第一方面所述的任意钠离子电池用正极活性材料中，所述正极活性材料在 8 吨压力下的压实密度介于 1.5g/cm^3 和 4.5g/cm^3 之间，可选地介于 2.5g/cm^3 和 4g/cm^3 之间。由此，得到的正极活性材料具有理想的结构稳定性和电性能。

5 [0013] 在根据上述第一方面所述的任意钠离子电池用正极活性材料中，所述正极活性材料是通过如下获得的：i) 在络合剂和沉淀剂的存在下，通过共沉淀方法，使 Ni 源和 Mn 源进行共沉淀，从而得到镍锰金属盐前驱体，以及 ii) 将步骤 i) 得到的镍锰金属盐前驱体与 Na 源、Fe 源、M 金属源进行固相烧结，从而得到包含 O3 相层状金属氧化物的正极活性材料。可选
10 地，所述烧结在 $850\text{-}920^\circ\text{C}$ 的温度下进行 15-25 小时。由此，得到电性能和循环性能优异的正极活性材料。

[0014] 在根据上述第一方面所述的任意钠离子电池用正极活性材料中，所述烧结在 $850\text{-}920^\circ\text{C}$ 的温度下、可选在 $890\text{-}910^\circ\text{C}$ 的温度下、更可选在 $895\text{-}905^\circ\text{C}$ 的温度下、最可选在 900°C 的温度下进行。由此，得到具有适宜的结
15 晶性能的正极活性材料。

[0015] 在根据上述第一方面所述的任意钠离子电池用正极活性材料中，所述烧结进行 15-25 小时，可选进行 17-22 小时，更可选进行 19-21 小时，最可选进行 20 小时。由此，得到具有优异电化学性能的正极活性材料。

[0016] 本申请的第二方面提供了钠离子电池，其包括正极极片、负极极
20 片、间隔于所述正极极片和负极极片之间的隔离膜和电解液，所述正极极片包含包括正极集流体以及设置于所述正极集流体至少一侧的正极活性材料层，其中所述正极活性材料为根据本申请的正极活性材料，并且所述电池具有 4.2V 或更高的充电截止电压。

[0017] 在根据本申请第二方面所述的钠离子电池中，所述电池在 2.0-4.2V
25 的电压下具有 120 mAh/g 的首次放电比容量且在 1C 下 100 圈后具有 87%

或更高的容量保持率。

[0018] 本申请的第三方面提供了钠离子电池，包括正极极片、负极极片、间隔于所述正极极片和负极极片之间的隔离膜和电解液，所述正极极片包含包括正极集流体以及设置于所述正极集流体至少一侧的正极活性材料层，其中所述正极活性材料为根据本申请的正极活性材料，并且所述电池具有 4.5V 或更高的充电截止电压。

[0019] 在根据本申请第三方面所述的钠离子电池中，所述电池在 2.0-4.5V 的电压下具有 150 mAh/g 的首次放电比容量且在 1C 下 100 圈后具有 80% 或更高的容量保持率。

[0020] 本申请的第四方面提供了一种电池模块，其包括本申请的第二方面或第三方面所述的钠离子电池。

[0021] 本申请的第五方面提供了一种电池包，其包括本申请的第四方面所述的电池模块。

[0022] 本申请的第六方面提供了一种装置，其包括本申请的第二方面或第三方面所述的钠离子电池，所述钠离子电池用作所述装置的电源或能量存储单元；可选地，所述装置包括机动车辆、混合动力机动车辆、插电式混合动力机动车辆、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车、电动船舶、储能系统。

[0023] 本申请的电池模块、电池包和装置包括本申请提供的钠离子电池，因而至少具有与所述钠离子电池相同的优势。

[0024] 本申请的一个或多个实施方案的细节在以下的说明书中阐明。根据说明书和权利要求，本申请其它特征、目的和优点将变得清楚。

定义

[0025] 描述本申请的内容时，不使用数量词时(尤其在权利要求书的内容中)应解释为涵盖单数和复数，除非另有说明或者与上下文明显矛盾。

[0026] 在方法被描述为包括或包含特定工艺步骤的情况下，预计该方法中并不排除未被明确指明的可选工艺步骤，并且该方法也可由所涉及的工艺
5 步骤构成或组成。

[0027] 为了简便，本文仅明确地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，尽管未明确记载，但是范围端点间的每个点或
10 单个数值都包含在该范围内。因而，每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0028] 在涉及 O3 相层状金属氧化物的上下文中，I(003)/I(104)被用于反映钠金属阳离子在 O3 相层状金属氧化物中的混排度，其中 I(003)表示正极
15 活性材料在 (003)晶面的峰强度，I(104)表示在(104)晶面的峰强度。通常 I(003)/I(104)的比值越大，钠金属阳离子在 O3 相层状金属氧化物的混排度越低，意味着 O3 相层状金属氧化物的结构有序性越高，结构越稳定。

[0029] 在涉及 O3 相层状金属氧化物的上下文中，“晶胞参数 c 与晶胞参数 a 的比值”用于表征 O3 相层状金属氧化物的结晶结构。通常，c/a 比值大于
20 5 时，材料中被认为结晶良好，存在层状结构。该比值越大，说明层状结构在材料中所占比例越高，所形成的层状结构越好。

[0030] 在涉及 O3 相层状金属氧化物的上下文中，“六方晶系”是指具有如下晶胞参数的晶系结构，其中晶胞参数 $a=b \neq c$ ，且 $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$ 。

[0031] 在涉及 O3 相层状金属氧化物的上下文中，“一次颗粒”是指该 O3 相层状金属氧化物的结晶颗粒，其不同于结晶颗粒团聚后形成的颗粒（二次颗粒）。

[0032] 术语“可选的”和“可选地”是指在某些情况下可提供某些益处的本申请实施方案。然而，在相同或其他情况下，其他实施方案也可能是可选的。另外，一个或多个可选的实施方案的叙述不意味着其他实施方案是不可用的，并且不旨在将其他实施方案排除在本申请范围外。

附图说明

10 [0033] 图 1 为采用本申请的实施例 5 的钠离子电池用正极活性材料的 X 射线衍生物谱。

[0034] 图 2 为采用本申请的实施例 5 的钠离子电池用正极活性材料制成的扣式电池在不同电压下的首次充放电曲线。

15 [0035] 图 3 为采用本申请的实施例 5 的钠离子电池用正极活性材料制成的扣式电池在不同电压下的循环性能。

[0036] 图 4 是钠离子电池的一实施方式的立体图。

[0037] 图 5 是图 4 的分解图。

[0038] 图 6 是电池模块的一实施方式的立体图。

[0039] 图 7 是电池包的一实施方式的立体图。

20 [0040] 图 8 是图 7 的分解图。

[0041] 图 9 是钠离子电池作为电源的装置的一实施方式的示意图。

[0042] 其中，附图标记说明如下：

1 电池包

2 上箱体

25 3 下箱体

4 电池模块

5 钠离子电池

51 壳体

52 电极组件

5 53 顶盖组件

具体实施方式

[0043] 下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例仅仅是本申请的一部分，并非全部。基于本申请的实施例，本领域普通技术人员对本申请进行的常规修改或变形而获得的所有技术方案，均落在本申请的保护范围之内。

[0044] 第一方面，本申请提供了一种钠离子电池用正极活性材料，其主要包含 O3 相层状金属氧化物，O3 相层状金属氧化物具有如下分子式：



式 I 中，M 为不同于 Ni、Fe 和 Mn 的金属阳离子； $0.67 < a < 1.1$ ； $0 < b < 0.25$ ，可选 $0.05 < b < 0.15$ ； $0 < c < 0.3$ ，可选 $0.05 < c < 0.25$ ； $0 < b+c < 0.55$ ； $0.45 < d+e < 1$ ；且 $b+c+d+e = 1$ ； $0 \leq \delta \leq 0.1$ ，其中，金属阳离子选自 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 中的至少一种。

[0045] 在钠离子电池的生产过程中，主要采用具有层状结构的氧化物作为正极活性材料。根据层状结构氧化物稳定相结构，可将其分类为 P2 相和 O3 相层状金属氧化物，其中 O3 相 Na_xMO_2 ($0.67 < X \leq 1$ ；M=Fe、Mn、Ni 等中的一种以上金属)在比容量和比能量两方面都具有极大的优势，被认为是极具潜力的钠离子电池正极材料。但目前并没有寻找到在可接受的成本下仍具有高比容量且寿命长的适合商业化的 O3 相层状过渡金属氧化物正极材料，这主要是因为 O3 相层状过渡金属氧化物正极材料在相关电解液

体系中存在着在高电压区段 ($>4.1V$) 易发生不可逆相转变的问题。这种弱耐高压性使得材料在高电压区段充放电过程中易发生结构畸变, 导致材料的长期循环稳定性较差。为了提高包含 O3 相层状过渡金属氧化物的正极材料的循环性能, 不得不降低材料的充放电电压以牺牲正极材料的比容量为代价, 这也就降低了该类材料的商业化价值。迄今为止, 电池工业中还没有一种适用于高电压钠离子电池且能够兼顾电池的比容量和循环稳定性二者的 O3 相层状金属氧化物正极活性材料。

[0046] 在根据本申请的实施方式中, 钠离子电池用正极活性材料主要包含 O3 相层状金属氧化物。换句话说, O3 相层状金属氧化物占正极活性材料的主要部分。在本申请的一个实施方式中, 钠离子电池用正极活性材料包含相对于正极活性材料的总重量 90 wt% 或更高的 O3 相层状金属氧化物, 可选 95 wt% 或更高的 O3 相层状金属氧化物, 更可选 98 wt% 或更高的 O3 相层状金属氧化物, 还要更可选 99 wt% 或更高的 O3 相层状金属氧化物。最可选地, 钠离子电池用正极活性材料由 O3 相层状金属氧化物组成。

[0047] 本申请的发明人惊讶地发现, 在根据本申请的钠离子电池用正极活性材料中, 掺杂有特定金属阳离子的 O3 相层状金属氧化物具有较高的结构稳定性, 当在高电压下应用时不仅能够稳定地发挥其电性能, 还得到明显改善的循环性能。并未受缚与任何理论, 申请人推测原因在于, 特定种类的金属元素掺杂改性 O3 相钠镍锰铁氧化物后, 能够有效地抑制该材料在高电压区段 (例如 $>4.1V$) 的不可逆相转变 ($P3-P3'$), 保证了材料在充放电过程中的结构稳定性, 从而达到了容量和循环性能的较佳平衡。在高电压区段的不可逆相转变 ($P3-P3'$) 主要是 Ni^{3+} 的 J-T 效应引起的。在根据本申请的 O3 相层状金属氧化物中, 掺杂的金属增强了过渡金属和氧 (TM-O) 的相互作用力, 特别是镍和氧 (Ni-O) 的作用力, 能有效的抑制 Ni^{3+} 的 J-T 效应, 从而达到抑制高电压区不可逆相转变的目的。

[0048] 在本申请的实施方式中，适于掺杂 O3 相层状金属氧化物的金属阳离子选自 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 中的至少一种。特别适于掺杂 O3 相层状金属氧化物的金属阳离子是 Li^+ 。这些特定种类金属阳离子的掺杂对于提高金属氧化物的结构稳定性是至关重要的。本申请的发明人惊讶地
5 发现，由这些特定种类金属阳离子掺杂的 O3 相层状金属氧化物，较之相关技术公开的用其它金属阳离子（例如 Mg^{2+} ）掺杂 O3 相层状金属氧化物，具有提高的结构稳定性，结果根据本申请得到的 O3 相层状金属氧化物当在高电压下应用时显示明显更优的电性能和动力学性能。

[0049] 采用以上特定种类金属阳离子进行掺杂增强了 O3 相层状金属氧化物中过渡金属和氧（TM-O）的相互作用力，这体现在 $I(003)/I(104)$ 参数
10 上。在本申请的一些实施方式中，O3 相层状金属氧化物在 X 射线衍射谱中的 $I(003)/I(104) \geq 0.62$ ，其中 $I(003)$ 表示 O3 相层状金属氧化物的 (003) 晶面峰强度， $I(104)$ 表示 O3 相层状金属氧化物的 (104) 晶面峰强度， $I(003)/I(104)$ 反映了 O3 相层状金属氧化物中钠金属阳离子的混排度。可选
15 地，O3 相层状金属氧化物在 X 射线衍射谱中的 $I(003)/I(104)$ 大于或等于 0.7，可选地大于或等于 0.75，更可选地大于或等于 0.8，还要更可选地大于或等于 0.85，甚至还要更可选地大于或等于 0.9，但不高于 1.5，不高于 1.4，不高于 1.3，不高于 1.25，不高于 1.2。

[0050] 而且，采用以上特定种类金属阳离子进行掺杂还增强了 O3 相层
20 状金属氧化物的结晶性能，这体现在晶胞参数 c 与晶胞参数 a 的比值上。在本申请的一些实施方式中，O3 相层状金属氧化物是空间群为 $R\bar{3}m$ 的六方晶系，其中晶胞参数 c 与晶胞参数 a 的比值 ≥ 5 ，可选 ≥ 5.5 。可选地，O3 相层状金属氧化物的 c/a 比大于或等于 5.6，或大于或等于 5.7，或大于或等于 5.8，或大于或等于 5.9，或大于或等于 6.0，或大于或等于 6.1，或大于
25 或等于 6.2，或大于或等于 6.3，或大于或等于 6.4，或大于或等于 6.5，或

大于或等于 6.6，或大于或等于 6.7，或大于或等于 6.8，或大于或等于 6.9，或大于或等于 7.0，但不高于 9.0，不高于 8.5 或不高于 8.0。

[0051] 在本申请的一些可选实施方式中，O3 相层状金属氧化物在 X 射线衍射谱中的 $I(003)/I(104) \geq 0.62$ ，可选在 0.67 和 1.5 之间，并且 O3 相层状金属氧化物是空间群为 $R\bar{3}m$ 的六方晶系，其中晶胞参数 c 与晶胞参数 a 的比值 ≥ 5 ，可选 ≥ 5.5 。这种 O3 相层状金属氧化物具有特别优异的结构稳定性，因而当在高电压下应用时显示特别优异的电性能和动力学性能。

[0052] 可选地，根据本申请的一些实施方式，O3 相层状金属氧化物的一次颗粒为片状结构。在本申请的一些实施方式中，一次颗粒的晶粒粒径介于 0.05 微米和 15 微米之间，可选介于 0.1 微米和 5 微米之间，例如为 0.2 微米、0.3 微米、0.4 微米、0.5 微米、0.6 微米、0.7 微米、0.8 微米、0.9 微米、1 微米、1.5 微米、2 微米、2.5 微米、3 微米、3.5 微米、4 微米、4.5 微米或 4.8 微米。

[0053] 可选地，根据本申请的一些实施方式，钠离子电池用正极活性材料在 8 吨压力下的压实密度介于 1.5g/cm^3 和 4.5g/cm^3 之间，可选地介于 2.5g/cm^3 和 4g/cm^3 之间。

[0054] 在本申请的一些实施方式中，正极活性材料是通过如下获得的：

- i) 在络合剂和沉淀剂的存在下，通过共沉淀方法，使 Ni 源和 Mn 源进行共沉淀，从而得到镍锰金属盐前驱体，以及
- ii) 将步骤 i) 得到的镍锰金属盐前驱体与 Na 源、Fe 源、M 金属源进行固相烧结，从而得到包含 O3 相层状金属氧化物的正极活性材料。

[0055] 本申请的发明人发现，在正极活性材料的制备过程中，烧结温度和烧结时间会影响正极活性材料的电性能和循环性能。

[0056] 烧结温度对材料的性能影响较大，这主要是因为当烧结温度低于最佳烧结温度时，反应不完全，容易生成无定形材料，材料的结晶性能不

好，且含有杂相，对材料的电化学性能影响较大。但随着烧结温度的升高，物料的扩散系数增大，促进了离子和空位的扩散、颗粒重排等物质传递过程，从而有利于得到结晶度高的产物，因此适当提高煅烧温度对反应是有利的。但是温度过高，容易生成缺氧型化合物而且还会促进二次再结晶，同时材料的晶粒变大，比表面积变小，不利于钠离子在材料中的脱出和嵌入。因此，在本申请的一些实施方式中，烧结在 850-920°C 的温度下、可选在 890-910°C 的温度下、更可选在 895-905°C 的温度下、最可选在 900°C 的温度下进行。

[0057] 烧结时间也会对材料的电化学性能产生影响。随着烧结时间的增加，离子和空位有足够的时间进行扩散、颗粒重排等物质传递过程，从而有利于得到结构更为稳定的产物，因此适当延长烧结时间对反应是有利的。但是烧结时间过长从经济上来说是不利的，不会显著提高产物的结构稳定性。因此，在本申请的一些实施方式中，烧结进行 15-25 小时，可选进行 17-22 小时，更可选进行 19 至 21 小时，最可选进行 20 小时。

[0058] 在根据本申请的钠离子电池用正极活性材料的制备过程中，可以使用任何本领域技术人员已知的适用于制备二次电池用正极活性材料的 Ni 源、Mn 源、Na 源、Fe 源、M 金属源。在本申请的实施方式中，可以使用硫酸盐、碳酸盐、金属氧化物、磷酸盐、硝酸盐、金属氢氧化物或金属卤化物中的一种或多种作为原料。

[0059] 在根据本申请的钠离子电池用正极活性材料的制备过程中，可以使用络合剂。络合剂为氨水、碳酸氢氨、硫酸铵、碳酸铵、柠檬酸和乙二胺四二酸二钠中的一种或一种以上混合溶液。

[0060] 在根据本申请的钠离子电池用正极活性材料的制备过程中，可以使用沉淀剂。沉淀剂为氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂中的一种或一种以上的混合溶液。

[0061] 如上所述，根据本申请的含有 O3 相层状金属氧化物的正极活性材料具有优异的结构稳定性，适用于高电压区段。

[0062] 其次说明根据本申请第二方面的钠离子电池。

[0063] 图 4 是钠离子电池 5 的一实施方式的立体图。图 5 是图 4 的分解图。参照图 4 至图 5，钠离子电池 5 包括壳体 51、电极组件 52、顶盖组件 53 以及电解液（未示出）。

[0064] 电极组件 52 收容于壳体 51 内。电极组件 52 的数量不受限制，可以为一个或多个。电极组件 52 包括正极极片、负极极片、隔离膜。隔离膜将正极极片和负极极片隔开。电解液注入在壳体 51 内并浸渍电极组件 52，电极组件包括例如第一极片、第二极片以及隔离膜。

[0065] 注意的是图 4 所示的钠离子电池 5 为罐型电池，但不限于此，钠离子电池 5 可以是袋型电池，即壳体 51 由金属塑膜替代且取消顶盖组件 53。

[0066] 因此，本申请第二方面提供了一种钠离子电池，包括正极极片、负极极片、间隔于正极极片和负极极片之间的隔离膜和电解液，正极极片包含包括正极集流体以及设置于正极集流体至少一侧的正极活性材料层，其中正极活性材料为根据本申请的正极活性材料，并且电池具有 4.2V 或更高的充电截止电压。该钠离子电池在 2.0-4.2V 的电压下具有 120 mAh/g 的首次放电比容量且在 1C 下 100 圈后具有 87%或更高的容量保持率。

[0067] 本申请的第三方面提供了一种钠离子电池，包括正极极片、负极极片、间隔于正极极片和负极极片之间的隔离膜和电解液，正极极片包含包括正极集流体以及设置于正极集流体至少一侧的正极活性材料层，其中正极活性材料为根据本申请的正极活性材料，并且电池具有 4.5V 或更高的充电截止电压。该钠离子电池在 2.0-4.5V 的电压下具有 150 mAh/g 的首次放电比容量且在 1C 下 100 圈后具有 80%或更高的容量保持率。

[0068] 在根据本申请的钠离子电池中，包含正极活性材料的正极极片具有一定的压实密度。可选地，正极极片的压实密度 TD 为 $1.5 \leq TD \leq 4.0$ ，可选 $2.0 \leq TD \leq 4.0$ 。极片压实密度太低时不利于提高极片的体积能量密度，压实密度太高时不利于材料的电解液的充分接触，不利于材料的电化学发挥。

5 [0069] 在根据本申请的正极活性材料与硬碳负极材料组成钠离子电池时，正负极材料的平均粒径之比为 $0.2 < A/B < 3$ ；可选范围为 $0.5 < A/B < 1$ ，其中 A 为正极材料的平均粒径，B 为负极材料的平均粒径。电极材料平均粒径越小，其电子导电性越好，钠离子电池的倍率性能越好。但是电极材料的平均粒径不宜过小，过小则容易造成浆料以及极片制备工艺问题。在根据
10 本申请的实施方式中，将 A/B 控制在适当范围内，可以实现高倍率下优越的充电和放电性能。当 A/B 大于所给范围时，可能有负极材料的粒径过小或者正极材料的粒径过大的现象，如果是负极材料的粒径过小，则钠离子电池的首圈库伦效率过低；如果是正极材料的粒径过大，则钠离子电池的倍率性能很差。当 A/B 小于所给范围时，可能有负极材料的平均粒径
15 过大或者正极材料的平均粒径过小的情况，如果是负极材料的平均粒径过大，则钠离子嵌入负极材料时不能完全嵌入进去，从而可能导致析钠现象；如果是正极材料的平均粒径过小，则同样会有浆料和极片的制备工艺问题。

[0070] 本申请对钠离子电池的制备方法没有特殊的限制，采用本领域技术人员熟知的将正极活性材料制备成钠离子电池的技术方案即可。
20

[0071] 接下来说明本申请第四方面的电池模块。

[0072] 图 6 是电池模块 4 的一实施方式的立体图。

[0073] 本申请第三方面提供的电池模块 4 包括本申请的第二方面的钠离子电池 5。
25

[0074] 参照图 6，电池模块 4 包括多个钠离子电池 5。多个钠离子电池 5

沿纵向排列。电池模块 4 可以作为电源或储能装置。电池模块 4 中的钠离子电池 5 的数量可以根据电池模块 4 的应用和容量进行调节。

[0075] 接下来说明本申请第五方面的电池包。

[0076] 图 7 是电池包 1 的一实施方式的立体图。图 8 是图 7 的分解图。

5 [0077] 本申请第四方面提供的电池包 1 包括本申请的第三方面的电池模块 4。

[0078] 具体地，参照图 7 和图 8，电池包 1 包括上箱体 2、下箱体 3 以及电
池模块 4。上箱体 2 和下箱体 3 组装在一起并形成收容电池模块 4 的空
间。电池模块 4 置于组装在一起的上箱体 2 和下箱体 3 的空间内。电池模
10 块 4 的输出极从上箱体 2 和下箱体 3 的其中之一或二者之间穿出，以向外
部供电或从外部充电。电池包 1 采用的电池模块 4 的数量和排列可以依据
实际需要来确定。

[0079] 接下来说明本申请第六方面的装置。

[0080] 图 9 是钠离子电池作为电源的装置的一实施方式的示意图。

15 [0081] 本申请第五方面提供的装置包括本申请的第二方面的钠离子电池
5，钠离子电池 5 可以用作装置的电源。在图 9 中，采用钠离子电池 5 的装
置为电动汽车。当然不限于此，采用钠离子电池 5 的装置可以为除电动汽
车外的任何机动车辆（例如电动大巴、电动有轨电车、电动自行车、电动
摩托车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车）、电动船舶、电动工
20 具、电子设备及储能系统。电动汽车可以为电动纯电动车、混合动力电动
车、插电式混合动力电动车。当然，依据实际使用形式，本申请第五方面
提供的装置可包括本申请的第三方面的电池模块 4，当然，本申请第五方
面提供的装置也可包括本申请的第四方面的电池包 1。

[0082] 在本申请的一个实施方式中，扣式电池通过如下制备：

25 [0083] 1. 正极极片的制备：

将根据本申请的正极活性材料与导电炭、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按 80:15:5 重量比在适量的 N-甲基吡咯烷酮 (简称为 NMP) 溶剂中充分搅拌混合, 使其形成均匀的正极浆料; 将此浆料涂覆于正极集流体涂炭 Al 箔上, 干燥后冲成直径为 14 mm 的小圆片。

5 [0084] 2、电解液的制备:

将等量体积的碳酸亚乙酯溶解在碳酸亚丙酯中, 然后将适量的高氯酸钠盐均匀溶解在混合溶剂中备用。

[0085] 3、负极极片: 选用金属钠片。

[0086] 4、隔离膜: 没有特殊选择, 可选用玻璃纤维或者无纺布。

10 [0087] 5、扣电池的制备:

将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好, 使隔离膜处于正极片和负极片之间起到隔离的作用, 将制备好的电解液注入到电芯中, 即完成扣电池的制备。

15 **实施例**

[0088] 为了便于理解本申请, 本申请列举实施例如下。本技术领域人员应该明了, 所述实施例仅仅用于帮助理解本申请, 不应该视为本申请的具体限制。

20 **测试方法**

X 射线衍射以及数据精修

[0089] 粉末样品 X 射线衍射仪 (XRD, 布鲁克 D8) 获取粉末衍射数据; X 射线源选用的是 $\text{CuK}\alpha$, 工作电压为 40kV, 电流为 40 mA。样品扫描角度范围为 10-80 度, 步长选择为 0.02 度。利用 VESTA 构建所合成的材料的基本结构, 然后采用 GENERAL STRUCTURE ANALYSIS SYSTEM 软

25

件（GSAS）对 XRD 谱图进行精修，通过最小二乘法调节结构中的原子参数、拟合所用峰型参数以及仪器参数等，使得全谱加权剩余差方因子 Rwp 达到最小。精修达到要求后导出结构数据并用 VESTA 分析作图。

5 晶粒尺寸

[0090] 采用 X 射线衍射仪测定正极活性材料的晶粒尺寸。

正极膜层的压实密度

[0091] 步骤 1)：分别通过标准天平称量正极膜层质量、通过直尺测量正极膜层涂布面积，然后可计算正极膜层单位面积质量 (g/cm^2)。

[0092] 步骤 2)：根据正极膜层压实密度 D (以 g/cm^3 计) = 正极膜层单位面积的质量 (g/cm^2) / 正极膜层厚度 (cm)，计算得出正极膜层压实密度 D ，其中正极膜层厚度可通过万分尺测量。

15 钠离子电池在高电压下的首次放电比容量

[0093] 在 2 至 4.2V 下，按照 0.1C 充电至 4.2V，静置 2min，此时的充电容量记为 C_0 ，然后按照 0.1C 放电至 2V，此时的放电容量为在 2-4.2V 下的首次放电比容量，记为 D_0 。

[0094] 同样地，在 2 至 4.5V 下，按照 0.1C 充电至 4.5V，静置 2min，此时的充电容量记为 C_0 ，然后按照 0.1C 放电至 2V，此时的放电容量为在 2-4.5V 下的首次放电比容量，记为 D_1 。

钠离子电池在高电压下的循环性能

[0095] 在 25°C 下，将钠离子电池先以 1C 恒流充电至电压为 4.2V，然后以 1C 恒流放电至电压为 2.0V，此为一个充放电循环过程，此次的放电容量

为首次循环的放电容量。将钠离子电池按照上述方法进行 100 次循环充电/放电测试，检测得到第 100 次循环的放电容量。

[0096] 钠离子电池循环 100 次后的容量保持率 (%) = (钠离子电池循环 100 次的放电容量/钠离子电池首次循环的放电容量) × 100%。

- 5 [0097] 同样地，在 25°C 下，将钠离子电池先以 1C 恒流充电至电压为 4.5V，然后以 1C 恒流放电至电压为 2.0V，此为一个充放电循环过程，此次的放电容量为首次循环的放电容量。将钠离子电池按照上述方法进行 100 次循环充电/放电测试，检测得到第 100 次循环的放电容量。

[0098] 钠离子电池循环 100 次后的容量保持率 (%) = (钠离子电池循环
10 100 次的放电容量/钠离子电池首次循环的放电容量) × 100%。

正极活性材料的制备

[0099] 首先以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为 Ni 源和 Mn 源，氨水为络合
15 剂，NaOH 为沉淀剂，通过共沉淀方法制备得到氢氧化镍锰前驱体。随
后，以下表 1 所示，将 Na_2CO_3 、 Fe_3O_4 、含掺杂元素 M 的盐或氧化物和氢
氧化镍锰前驱体充分研磨后放置在管式炉中在特定的温度下烧结一段时
间，从而得到表 1 所示含有 O3 相层状金属氧化物 $\text{Na}_a\text{M}_b\text{Ni}_c\text{Fe}_d\text{Mn}_e\text{O}_{2+\delta}$ 的
正极材料。

[00100] 作为对照，对比例 1-4 的正极活性材料是采用上述方法制备的，不
20 同之处仅在于对比例 1-3 未含掺杂元素 M 的盐或氧化物，对比例 4 掺杂
Mg 的氧化物。

[00101] 根据以上测试部分所示，测定本申请的正极活性材料和对照用正
极活性材料的 I003/I104 的比值和晶胞参数 c/a 的比值，结果汇总在下表 1
中。

钠离子电池的制造

[00102] 1、正极极片的制备：

5 将本申请的正极活性材料和对照用正极活性材料与导电炭、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）按 80:15:5 重量比在适量的 N-甲基吡咯烷酮（简称为 NMP）溶剂中充分搅拌混合，使其形成均匀的正极浆料；将此浆料涂覆于正极集流体涂炭 Al 箔上，干燥后冲成直径为 14 mm 的小圆片。

[00103] 2、电解液的制备：

将等量体积的碳酸亚乙酯溶解在碳酸亚丙酯中，然后将适量的高氯酸钠盐均匀溶解在混合溶剂中形成 1mol/L 的电解液，备用。

10 [00104] 3、负极极片：选用金属钠片。

[00105] 4、隔离膜：选用玻璃纤维。

[00106] 5、扣电池的制备：

15 将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好，使隔离膜处于正极片和负极片之间起到隔离的作用，将制备好的电解液注入到电芯中，即完成扣电池的制备。

[00107] 根据以上测试部分所示，测定以上制成的扣式电池的首次放电比容量和循环性能，结果汇总在下表 1 中。

表 1: O3 相层状金属氧化物的化学式、结构性能及其电性能

| 化学式 | 含掺杂元素 M 的盐或氧化物 | 烧结温度 /°C | 烧结时间 /h | I_{003}/I_{104} | c/a | 2.0-4.2V 下首圈放电比容量 [mAh/g] | 2.0-4.2V 下 1C 100 圈后的容量保持率 (%) | 2.0-4.5V 下首圈放电比容量 [mAh/g] | 2.0-4.5V 下 1C 100 圈后的容量保持率 (%) |
|------|---|----------|---------|-------------------|------|---------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Ex1 | $\text{Na}_{0.85}\text{Ti}_{0.05}\text{Ni}_{0.175}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ | 900 | 20 | 0.76 | 5.5 | 132 | 94.2 | 164 | 81.6 |
| Ex2 | $\text{Na}_{0.85}\text{Cu}_{0.05}\text{Ni}_{0.175}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ | 900 | 20 | 0.81 | 5.52 | 132.3 | 94.4 | 164.4 | 81.9 |
| Ex3 | $\text{Na}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.175}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ | 900 | 20 | 0.83 | 5.53 | 132.8 | 94.8 | 164.7 | 82.2 |
| Ex4 | $\text{Na}_{0.85}\text{Zn}_{0.05}\text{Ni}_{0.175}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ | 900 | 20 | 0.85 | 5.56 | 133 | 95.2 | 165 | 82.4 |
| Ex5 | $\text{Na}_{0.85}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.175}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ | 900 | 20 | 0.87 | 5.58 | 133.5 | 95.5 | 165.3 | 83.8 |
| Ex6 | $\text{Na}_{0.85}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.175}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ | 860 | 20 | 0.79 | 5.08 | 120.6 | 88.4 | 152.4 | 82.4 |
| Ex7 | $\text{Na}_{0.85}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.175}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ | 900 | 15 | 0.62 | 5 | 120.4 | 87.6 | 152.2 | 80.4 |
| Ex8 | $\text{Na}_{0.85}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.175}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ | 900 | 17 | 0.76 | 5.26 | 125.7 | 89.7 | 157.5 | 81.3 |
| Ex9 | $\text{Na}_{0.85}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.175}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ | 900 | 22 | 1.13 | 5.63 | 127.8 | 93.4 | 159.6 | 83.2 |
| Ex10 | $\text{Na}_{0.85}\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.175}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.525}\text{O}_2$ | 900 | 25 | 1.5 | 5.71 | 120.6 | 90.2 | 152.4 | 82.3 |
| CEX1 | $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ | 900 | 20 | 0.61 | 5.48 | 140 | 70.3 | 170 | 54.2 |
| CEX2 | $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ | 900 | 15 | 0.49 | 5.32 | 131.6 | 68.1 | 164.2 | 52.7 |
| CEX3 | $\text{Na}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_2$ | 930 | 24 | 0.49 | 5.48 | 148 | 54.1 | 180 | 41.6 |
| CEX4 | $\text{NaMg}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ | 900 | 6 | 0.49 | 5.57 | 137.8 | 62.4 | 158 | 47.8 |

[00108] 由以上表 1 的数据可以看出，O3 相层状金属氧化物形式的正极活性材料中的掺杂元素对该正极活性材料的结晶和钠阳离子的混排度等结构性能有显著影响；另外，正极活性材料的烧结温度和时间也会对结构性能有影响，进而进一步影响钠离子电池的电化学性能尤其是高压放电比容量和高压循环性能。

[00109] 从实施例 1-5 和对比例 1-3 在表 1 中的 I(003)/I(104)值的变化可知，掺杂改性后的 O3-Na_{0.85}M_bNi_{0.175}Fe_{0.2}Mn_{0.525}O₂ 相对于未经掺杂的 O3-Na_{0.9}Ni_{0.3}Mn_{0.4}Fe_{0.3}O₂ 材料具有更优异的结构稳定性，从而表现出优异的综合电化学性能，特别在高电压区段显示出优异的综合电化学性能，因此该材料作为钠离子电池正极材料具有极大的潜在应用价值。

[00110] 而且，从实施例 1-5 和对比例 4 在表 1 中的 I(003)/I(104)值的变化可知，采用特定金属掺杂改性后的 O3-Na_{0.85}M_bNi_{0.175}Fe_{0.2}Mn_{0.525}O₂ 相对于采用 Mg 金属掺杂的 O3-Na_{0.9}Ni_{0.3}Mn_{0.4}Fe_{0.3}O₂ 材料具有更优异的结构稳定性，从而表现出优异的综合电化学性能，特别在高电压区段显示出优异的综合电化学性能，这在本申请之前是难以预见的。

[00111] 另外，烧结温度和烧结时间也会对正极活性材料的结构性能（包括正极活性材料的结晶和钠阳离子的混排度）和电性能（钠离子电池的高压放电比容量和高压循环性能）造成一定影响。在 900°C 下烧结 20 小时可以得到性能最优的正极活性材料。

[00112] 此外，在那些使用类似于“A，B 和 C 等中的至少一个”的约定的情况下，这样的结构通常是在本领域技术人员会理解的约定的意义（例如，“具有 A，B 和 C 中至少一个的系统”将包括但不限于单独有 A，单独有 B，单独由 C，有 A 和 B，有 A 和 C，有 B 和 C 和/或有 A、B 和 C 等的系统）。在那些使用类似于“A、B 或 C 等中的至少一个”的约定的情况下，这样的结构是在本领域技术人员会理解的约定的意义（例如，

“具有 A、B 或 C 中至少一个的系统”将包括但不限于单独有 A，单独有 B，单独有 C，有 A 和 B，有 A 和 C，有 B 和 C 和/或有 A、B 和 C 等）。本领域技术人员将进一步理解，实际上，无论是在说明书、权利要求书还是附图中，呈现两个或更多个替代术语的任何析取词和/或短语应被理解为

5 考虑包括这些术语之一、这些术语中的一个或两个的术语的可能性。例如，短语“A 或 B”将被理解为包括“A”或“B”或“A 和 B”的可能性。

[00113] 此外，在根据马库什组描述本公开的特征或方面的情况下，本领域技术人员将认识到，本公开也因此根据马库什组的任何单个成员或成员

10 的子集进行描述。

[00114] 尽管本申请参照大量实施方式和实施例进行描述，但是本领域普通技术人员根据本申请公开的内容能够认识到可以设计其它实施方式，这并未脱离本申请的保护范围和精神。

权利要求书

1. 一种钠离子电池用正极活性材料，其主要包含 O3 相层状金属氧化物，所述 O3 相层状金属氧化物具有如下分子式：



式 I 中，

M 为不同于 Ni、Fe 和 Mn 的金属阳离子； $0.67 < a < 1.1$ ； $0 < b < 0.25$ ，
可选 $0.05 < b < 0.15$ ； $0 < c < 0.3$ ，可选 $0.05 < c < 0.25$ ； $0 < b+c < 0.55$ ； $0.45 < d+e < 1$ ；且 $b+c+d+e=1$ ； $0 \leq \delta \leq 0.1$ ，

10 其中，所述金属阳离子选自 Li^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 中的至少一种。

2. 如权利要求 1 所述的钠离子电池用正极活性材料，其中，所述 O3 相层状金属氧化物在 X 射线衍射谱中的 $I(003)/I(104) \geq 0.62$ ，可选介于 0.67 和 1.5 之间，其中 $I(003)$ 表示 O3 相层状金属氧化物的 (003) 晶面峰强度，
15 $I(104)$ 表示 O3 相层状金属氧化物的 (104) 晶面峰强度， $I(003)/I(104)$ 反映了所述 O3 相层状金属氧化物中钠金属阳离子的混排度。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的钠离子电池用正极活性材料，其中，所述 O3 相层状金属氧化物是空间群为 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 的六方晶系，其中晶胞参数 c 与晶胞参数 a 的比值 ≥ 5 ，可选 ≥ 5.5 。

20 4. 如权利要求 1 至 3 中任意一项所述的钠离子电池用正极活性材料，其中，所述 O3 相层状金属氧化物在 X 射线衍射谱中的 $I(003)/I(104) \geq 0.62$ ，可选介于 0.67 和 1.5 之间，并且所述 O3 相层状金属氧化物是空间群为 $\text{R}\bar{3}\text{m}$ 的六方晶系，其中晶胞参数 c 与晶胞参数 a 的比值 ≥ 5 ，可选 ≥ 5.5 。

25 5. 如权利要求 1 至 4 中任意一项所述的钠离子电池用正极活性材料，

其中，所述 O3 相层状金属氧化物的一次颗粒为片状结构。

6. 如权利要求 5 所述的钠离子电池用正极活性材料，其中，所述一次颗粒的晶粒粒径介于 0.05 微米和 15 微米之间，可选介于 0.1 微米和 5 微米之间。

5 7. 如权利要求 1 至 6 中任意一项所述的钠离子电池用正极活性材料，其中，所述正极活性材料在 8 吨压力下的压实密度介于 1.5g/cm^3 和 4.5g/cm^3 之间，可选地介于 2.5g/cm^3 和 4g/cm^3 之间。

8. 如权利要求 1 至 7 中任意一项所述的钠离子电池用正极活性材料，其中，所述正极活性材料是通过如下获得的：

10 i) 在络合剂和沉淀剂的存在下，通过共沉淀方法，使 Ni 源和 Mn 源进行共沉淀，从而得到镍锰金属盐前驱体，以及

ii) 将步骤 i) 得到的镍锰金属盐前驱体与 Na 源、Fe 源、M 金属源进行固相烧结，从而得到包含 O3 相层状金属氧化物的正极活性材料。

15 9. 如权利要求 8 所述的钠离子电池用正极活性材料，其中，所述烧结在 $850\text{-}920^\circ\text{C}$ 的温度下、优选在 $890\text{-}910^\circ\text{C}$ 的温度下、更优选在 $895\text{-}905^\circ\text{C}$ 的温度下、最优选在 900°C 的温度下进行。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的钠离子电池用正极活性材料，其中，所述烧结进行 15-25 小时，优选进行 17-22 小时，更优选进行 19-21 小时，最优选进行 20 小时。

20 11. 一种钠离子电池，包括正极极片、负极极片、间隔于所述正极极片和负极极片之间的隔离膜和电解液，所述正极极片包含包括正极集流体以及设置于所述正极集流体至少一侧的正极活性材料层，其中所述正极活性材料为权利要求 1 至 10 中任意一项所述的正极活性材料，并且所述电池具有 4.2V 或更高的充电截止电压。

25 12. 如权利要求 11 所述的钠离子电池，其中，所述电池在 2.0-4.2V 的

电压下具有 120 mAh/g 的首次放电比容量且在 1C 下 100 圈后具有 87%或更高的容量保持率。

13. 一种钠离子电池，包括正极极片、负极极片、间隔于所述正极极片和负极极片之间的隔离膜和电解液，所述正极极片包含包括正极集流体
5 以及设置于所述正极集流体至少一侧的正极活性材料层，其中所述正极活性材料为权利要求 1 至 10 中任意一项所述的正极活性材料，并且所述电池具有 4.5V 或更高的充电截止电压。

14. 如权利要求 13 所述的钠离子电池，其中，所述电池在 2.0-4.5V 的电压下具有 150 mAh/g 的首次放电比容量且在 1C 下 100 圈后具有 80%或
10 更高的容量保持率。

15. 一种电池模块，其包括根据权利要求 11 或 12 中任一项或权利要求 13 或 14 中任一项所述的钠离子电池。

16. 一种电池包，其包括根据权利要求 15 所述的电池模块。

17. 一种装置，其包括根据权利要求 11 或 12 中任一项或权利要求 13
15 或 14 中任一项所述的钠离子电池，所述钠离子电池作为所述装置的电源或能量存储单元；可选地，所述装置包括电动车辆、混合动力电动车辆、插电式混合动力电动车辆、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车、电动船舶、储能系统。

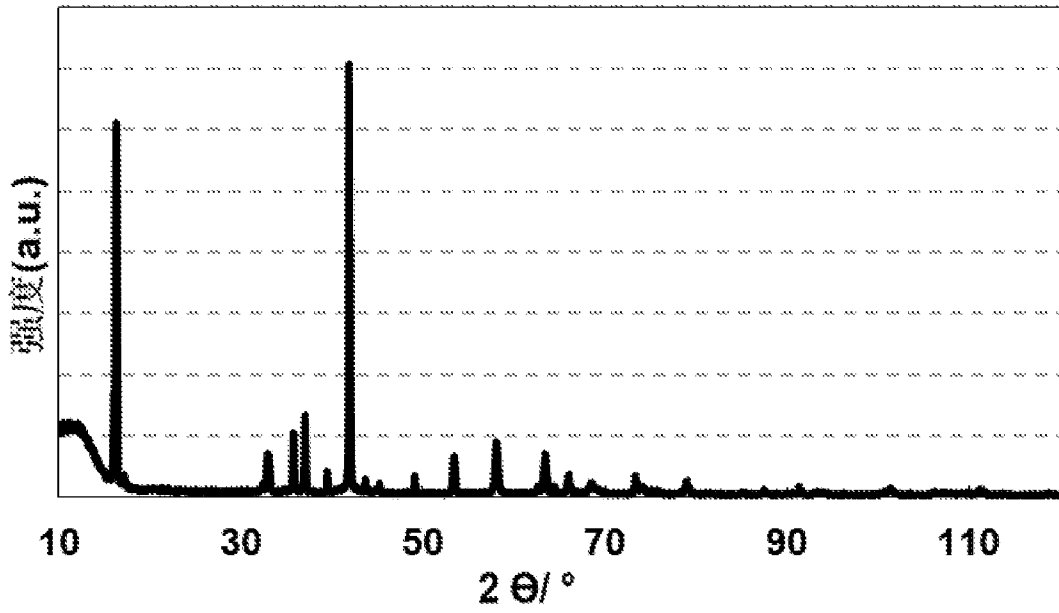


图 1

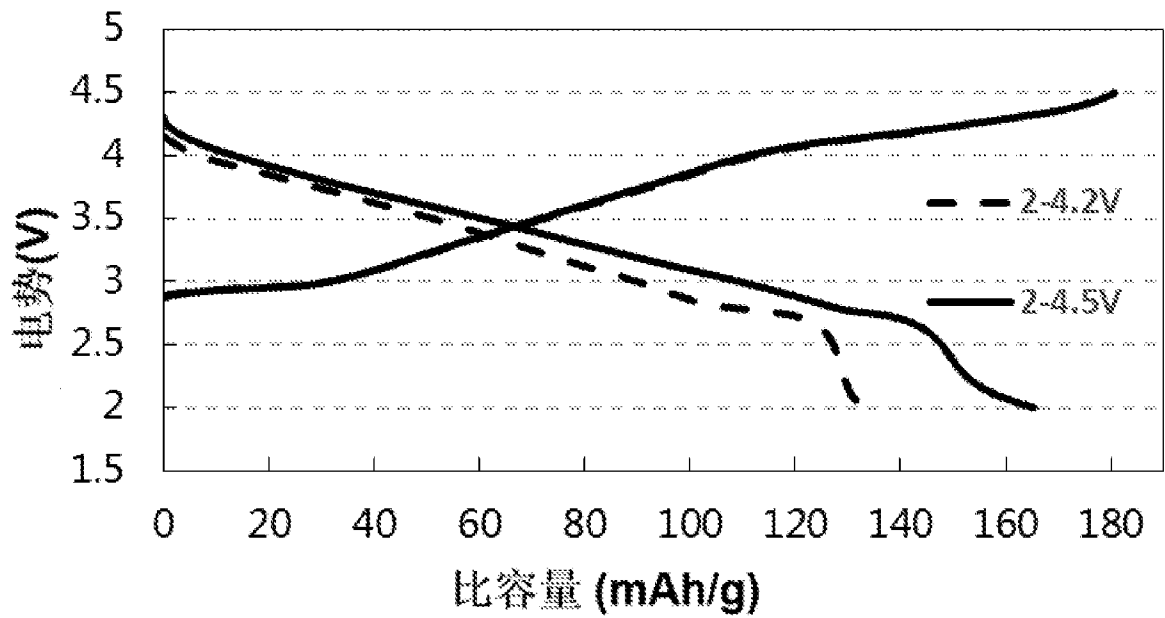


图 2

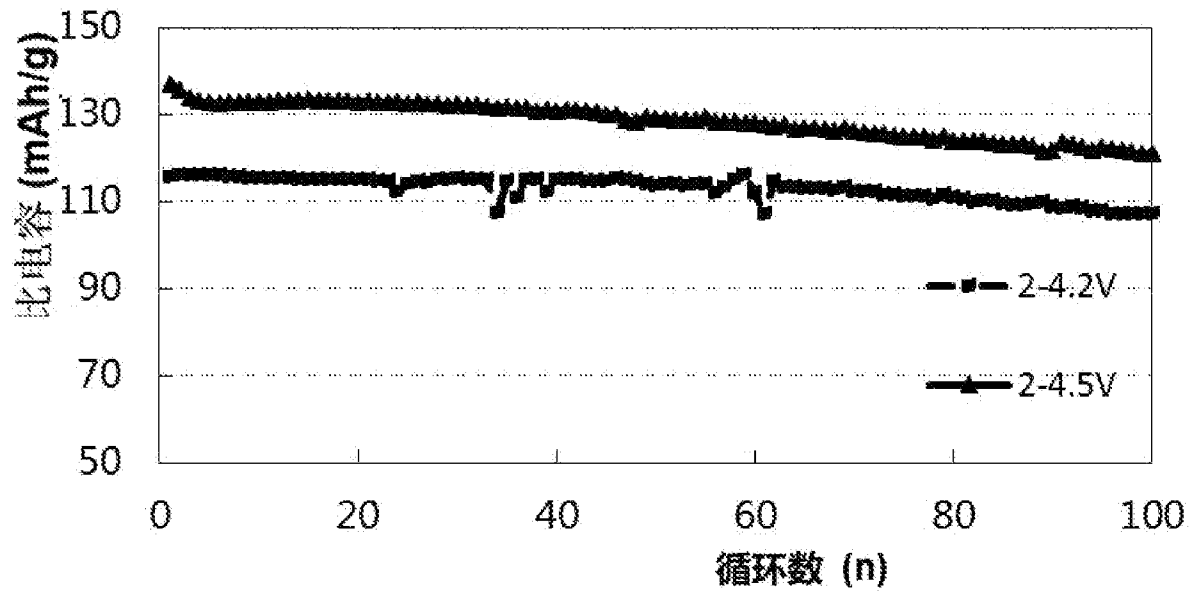


图 3

5

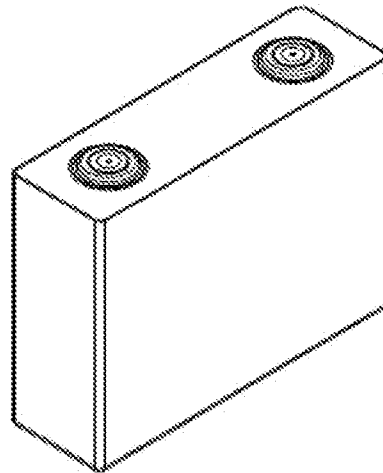


图 4

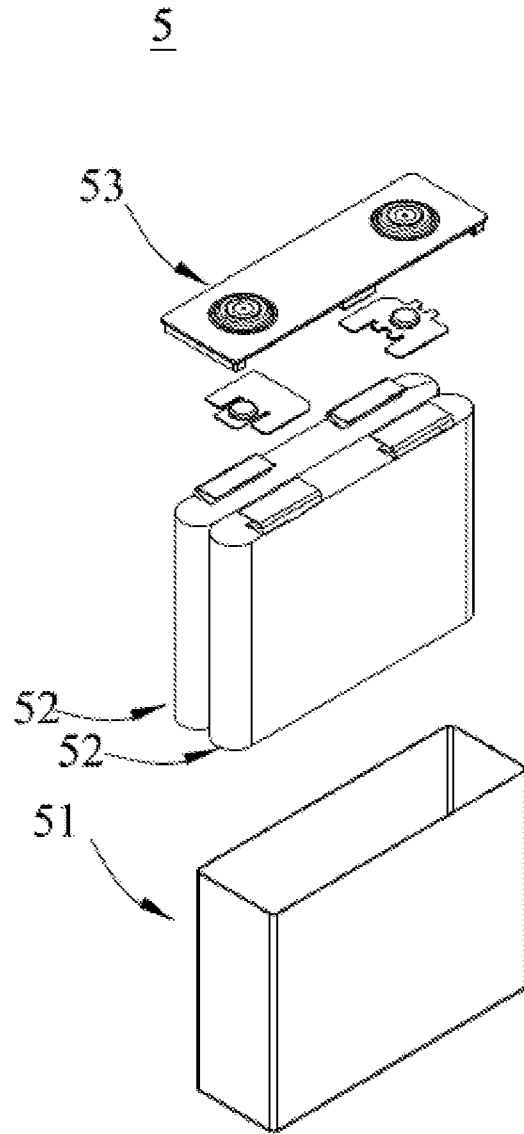


图 5

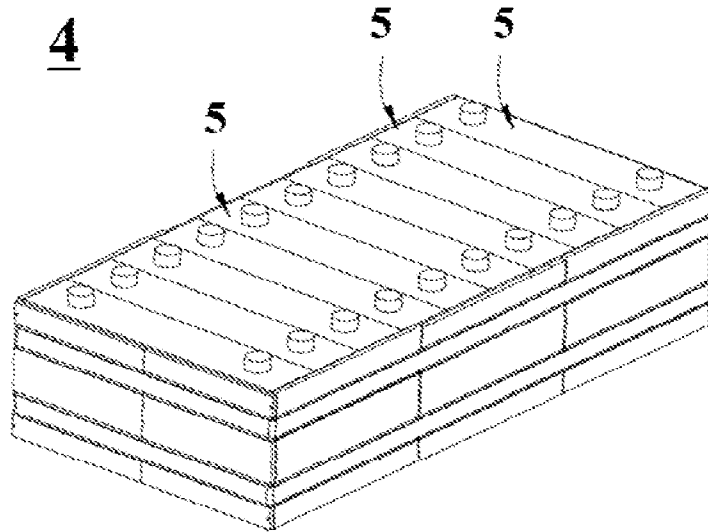


图 6

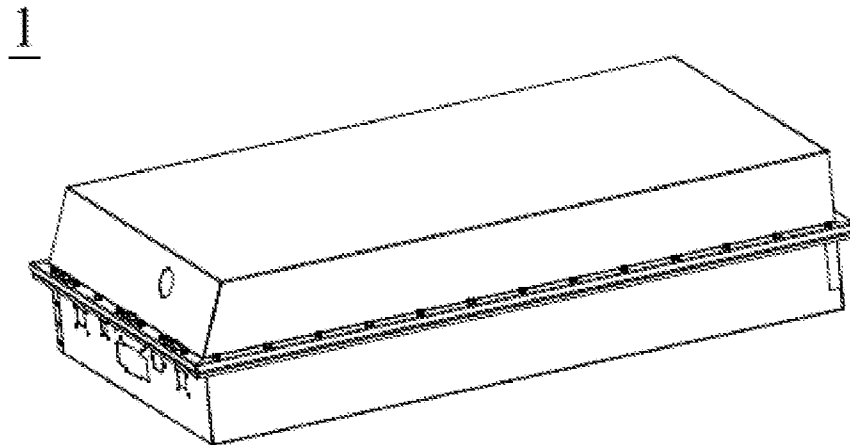


图 7

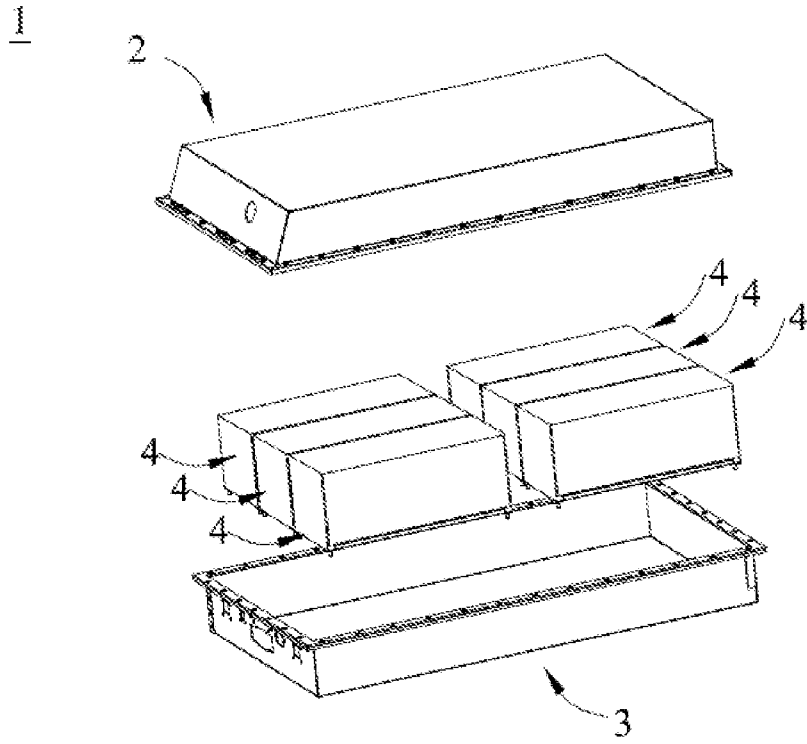


图 8

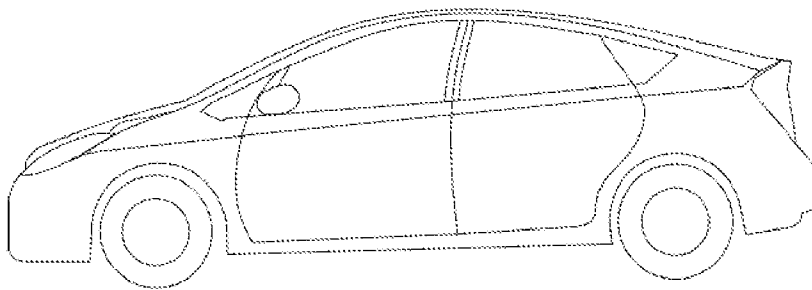


图 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/113822

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|--|
| H01M 4/505(2010.01)i | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) | | |
| H01M | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| CNABS; CNTXT; VEN; EPTXT; USTXT; WOTXT; CNKI; WEB OF SCIENCE: 钠离子电池, 正极, 层状, 掺杂, 镍, 铁, 锰, 锂, 铜, 锌, 钴, 钛, sodium ion battery, cathode, positive electrode, layer, dope, nickel, iron, manganese, lithium, copper, zinc, cobalt, titanium | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | Seung-Min Oh et al. "High Capacity O3-Type Na[Li0.05(Ni0.25Fe0.25Mn0.5)0.95]O2 Cathode for Sodium Ion Batteries" <i>Chemistry of Materials</i> , Vol. 26, No. 21, 17 October 2014 (2014-10-17), ISSN: 0897-4756, abstract, page 6166, left-hand column, line 9 to page 6168, left-hand column, line 32 | 1-17 |
| X | Taesoon Hwang et al. "Critical Role of Titanium in O3-Type Layered Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries" <i>ACS Applied Materials Interfaces</i> , Vol. 34, No. 11, 07 August 2019 (2019-08-07), ISSN: 1944-8244, abstract, page 30894, left-hand column, 16 to page 30897, left-hand column, line 3 | 1-17 |
| X | CN 109585795 A (INSTITUTE OF PHYSICS CHINESE, ACADEMY OF SCIENCES) 05 April 2019 (2019-04-05) description, paragraphs 5-113, figure 1 | 1-17 |
| X | US 2016064734 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 03 March 2016 (2016-03-03) description, paragraphs 26-54, figure 1 | 1-17 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 29 November 2020 | | 09 December 2020 |
| Name and mailing address of the ISA/CN | | Authorized officer |
| China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China | | |
| Facsimile No. (86-10)62019451 | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/113822**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | KR 20190022963 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 07 March 2019 (2019-03-07) description, paragraphs 20-49, figure 2 | 1-17 |
| A | CN 105161703 A (FUDAN UNIVERSITY) 16 December 2015 (2015-12-16) entire document | 1-17 |
| A | JP 2014010909 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 20 January 2014 (2014-01-20) entire document | 1-17 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/113822

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------|------------|----|-----------------------------------|
| CN | 109585795 | A | 05 April 2019 | None | | | |
| US | 2016064734 | A1 | 03 March 2016 | US | 9905852 | B2 | 27 February 2018 |
| | | | | WO | 2016033422 | A1 | 03 March 2016 |
| KR | 20190022963 | A | 07 March 2019 | KR | 102006164 | B1 | 02 August 2019 |
| CN | 105161703 | A | 16 December 2015 | None | | | |
| JP | 2014010909 | A | 20 January 2014 | JP | 6087075 | B2 | 01 March 2017 |

| <p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/505 (2010.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|---------|--------------|--|----------------------------|---|---|---|---|---|----------------------------|---|---|------|---|--|------|
| <p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS;CNTXT;VEN;EPTXT;USTXT;WOTXT;CNKI;WEB OF SCIENCE:钠离子电池, 正极, 层状, 掺杂, 镍, 铁, 锰, 锂, 铜, 锌, 钴, 钛, sodium ion battery, cathode, positive electrode, layer, dope, nickel, iron, manganese, lithium, copper, zinc, cobalt, titanium</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>Seung-Min Oh et al. "High Capacity O3-Type Na[Li0.05(Ni0.25Fe0.25Mn0.5)0.95]O2 Cathode for Sodium Ion Batteries" Chemistry of Materials, 第26卷, 第21期, 2014年 10月 17日 (2014 - 10 - 17), ISSN: 0897-4756, 摘要, 第6166页左栏第9行至6168页左栏第32行</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Taeseon Hwang et al. "Critical Role of Titanium in O3-Type Layered Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries" ACS Applied Materials Interfaces, 第34卷, 第11期, 2019年 8月 7日 (2019 - 08 - 07), ISSN: 1944-8244, 摘要, 第30894页左栏第16行至30897页左栏第3行</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 109585795 A (中国科学院物理研究所) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第5-113段, 图1</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2016064734 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 2016年 3月 3日 (2016 - 03 - 03) 说明书第26-54段, 图1</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table> | | | 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | X | Seung-Min Oh et al. "High Capacity O3-Type Na[Li0.05(Ni0.25Fe0.25Mn0.5)0.95]O2 Cathode for Sodium Ion Batteries" Chemistry of Materials, 第26卷, 第21期, 2014年 10月 17日 (2014 - 10 - 17), ISSN: 0897-4756, 摘要, 第6166页左栏第9行至6168页左栏第32行 | 1-17 | X | Taeseon Hwang et al. "Critical Role of Titanium in O3-Type Layered Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries" ACS Applied Materials Interfaces, 第34卷, 第11期, 2019年 8月 7日 (2019 - 08 - 07), ISSN: 1944-8244, 摘要, 第30894页左栏第16行至30897页左栏第3行 | 1-17 | X | CN 109585795 A (中国科学院物理研究所) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第5-113段, 图1 | 1-17 | X | US 2016064734 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 2016年 3月 3日 (2016 - 03 - 03) 说明书第26-54段, 图1 | 1-17 |
| 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | Seung-Min Oh et al. "High Capacity O3-Type Na[Li0.05(Ni0.25Fe0.25Mn0.5)0.95]O2 Cathode for Sodium Ion Batteries" Chemistry of Materials, 第26卷, 第21期, 2014年 10月 17日 (2014 - 10 - 17), ISSN: 0897-4756, 摘要, 第6166页左栏第9行至6168页左栏第32行 | 1-17 | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | Taeseon Hwang et al. "Critical Role of Titanium in O3-Type Layered Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries" ACS Applied Materials Interfaces, 第34卷, 第11期, 2019年 8月 7日 (2019 - 08 - 07), ISSN: 1944-8244, 摘要, 第30894页左栏第16行至30897页左栏第3行 | 1-17 | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | CN 109585795 A (中国科学院物理研究所) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 说明书第5-113段, 图1 | 1-17 | | | | | | | | | | | | | | | |
| X | US 2016064734 A1 (MASSACHUSETTS INST TECHNOLOGY) 2016年 3月 3日 (2016 - 03 - 03) 说明书第26-54段, 图1 | 1-17 | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文件的具体类型:</td> <td>"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</td> </tr> <tr> <td>"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>"X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>"Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</td> </tr> <tr> <td>"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</td> <td>"&" 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</td> <td></td> </tr> </table> | | | * 引用文件的具体类型: | "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 | "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 | "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 | "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 | "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 | "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) | "&" 同族专利的文件 | "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 | | "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 | | | | |
| * 引用文件的具体类型: | "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 | "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 | "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) | "&" 同族专利的文件 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 国际检索实际完成的日期 | 国际检索报告邮寄日期 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2020年 11月 29日 | 2020年 12月 9日 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ISA/CN的名称和邮寄地址 | 授权官员 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 | 张红万 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 传真号 (86-10)62019451 | 电话号码 86-(20)-28958394 | | | | | | | | | | | | | | | | |

| C. 相关文件 | | |
|---------|--|---------|
| 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 |
| X | KR 20190022963 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY) 2019年 3月 7日 (2019 - 03 - 07) 说明书第20-49段, 图2 | 1-17 |
| A | CN 105161703 A (复旦大学) 2015年 12月 16日 (2015 - 12 - 16) 全文 | 1-17 |
| A | JP 2014010909 A (ASAHI KASEI CORP) 2014年 1月 20日 (2014 - 01 - 20) 全文 | 1-17 |

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/113822

| 检索报告引用的专利文件 | | | 公布日 (年/月/日) | 同族专利 | | | 公布日 (年/月/日) |
|-------------|-------------|----|----------------|------|------------|----|----------------|
| CN | 109585795 | A | 2019年 4月 5日 | 无 | | | |
| US | 2016064734 | A1 | 2016年 3月 3日 | US | 9905852 | B2 | 2018年 2月 27日 |
| | | | | WO | 2016033422 | A1 | 2016年 3月 3日 |
| KR | 20190022963 | A | 2019年 3月 7日 | KR | 102006164 | B1 | 2019年 8月 2日 |
| CN | 105161703 | A | 2015年 12月 16日 | 无 | | | |
| JP | 2014010909 | A | 2014年 1月 20日 | JP | 6087075 | B2 | 2017年 3月 1日 |